

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-225868

(43)Date of publication of application : 03.09.1996

(51)Int.Cl. C22C 9/06

(21)Application number : 07-053262

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP  
FUKUDA METAL FOIL & POWDER CO LTD

(22)Date of filing : 17.02.1995

(72)Inventor : KAWASAKI MINORU  
TAKAYANAGI NOBORU  
NOMURA HIROMI  
SATO AKIO  
KANAZAWA KATSUHANA  
HIDAKA KENSUKE  
NAGAI SHOZO

## (54) WEAR RESISTANT CHROMIUM-BASE ALLOY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To form a build-up welded surface layer free from the generation of solidifying cracks at the time of build-up welding and excellent in wear resistance and toughness by building up a Cu-base alloy obtd. by incorporating Ni, Fe, Co, Si, Cr and the other specified small amounts of C and O into Cu on the surface of a base material metal by welding.

CONSTITUTION: For the purpose of improving the wear resistance, heat resistance and toughness of the surface of Al series or the like of a soft alloy member, a Cu alloy having a compsn. contg., by weight, 10 to 30% Ni, 2 to 15% Fe, 2 to 15% Co, 0.5 to 5.0% Si, 1 to 10% Cr and 2 to 15% of one or  $\geq$  two kinds among Mo, Ti, Zr, Nb, V or the like, furthermore contg. X% C and Y% O (where  $0 \leq X \leq 0.5$ ,  $0 \leq Y \leq 0.5$  and  $Y \geq -0.8X + 0.04$ ), and the balance Cu with  $\leq 0.02\%$  Pb as inevitable impurities is build up by welding with high density energy such as lasers or the like. The generation of cracks caused by Pb having a low m.p. at the time of the build-up welding can effectively be prevented, and surface treatment excellent in various characteristics can be executed to the base material.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3373076

[Date of registration] 22.11.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(11)特許出願公開番号

特開平 8-225868

(43)公開日 平成8年(1996)9月3日

### 技術表示箇所

(全 25 頁)

(74)代理人 弁理士 大川 宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】耐摩耗性Cu基合金

(57) 【要約】

【目的】靱性を向上させて、肉盛時の凝固割れを効果的に防止する。

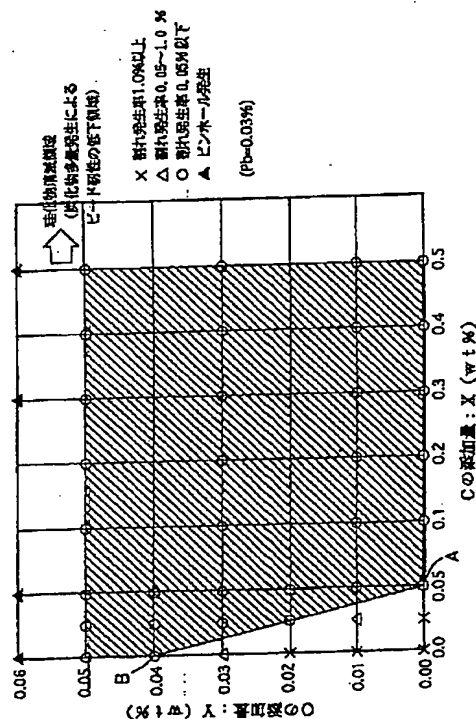
【構成】Ni:10.0~30.0wt%、Fe:2.0~15.0wt%、Co:2.0~15.0wt%、Si:0.5~5.0wt%、Cr:1.0~10.0%、並びにMo、W、Nb及びVよりなる群から選ばれる1種又は2種以上:2.0~15.0wt%を含み、Cの添加量をXwt%、Oの添加量をYwt%としたとき、下記(1)~(3)式のいずれも満たす範囲の添加量のC及び/又はOを含み、

$$0 \leq X \leq 0.5 \quad \dots (1)$$

$$0 \leq Y \leq 0.05 \quad \dots (2)$$

$$Y \geq -0.8X + 0.04 \quad \dots (3)$$

残部Cuよりなることを特徴とする。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Ni:10.0~30.0wt%、Fe:2.0~15.0wt%、Co:2.0~15.0wt%、Si:0.5~5.0wt%、Cr:1.0~10.0%、並びにMo、Ti、Zr、Nb及びVよりなる群から選ばれる1種又は2種以上:2.0~15.0wt%を含み、Cの添加量をXwt%、Oの添加量をYwt%としたとき、下記(1)~(3)式のいずれも満たす範囲の添加量のC及び/又はOを含み、

$$0 \leq X \leq 0.5 \quad \dots (1)$$

$$0 \leq Y \leq 0.05 \quad \dots (2)$$

$$Y \geq -0.8X + 0.04 \quad \dots (3)$$

残部Cuよりなることを特徴とする耐摩耗性Cu基合金。

【請求項2】 Ni:10.0~30.0wt%、Fe:2.0~15.0wt%、Co:2.0~15.0wt%、Si:0.5~5.0wt%、Cr:1.0~10.0%、並びにMo、Ti、Zr、Nb及びVよりなる群から選ばれる1種又は2種以上:2.0~15.0wt%を含み、Cの添加量をXwt%、Oの添加量をYwt%としたとき、下記(1)、(2)及び(4)式のいずれも満たす範囲の添加量のC及び/又はOを含み、

$$0 \leq X \leq 0.5 \quad \dots (1)$$

$$0 \leq Y \leq 0.05 \quad \dots (2)$$

$$Y \geq -0.6X + 0.03 \quad \dots (4)$$

残部Cuよりなり、不可避不純物としてのPbの添加量を0.02wt%以下にしたことを特徴とする耐摩耗性Cu基合金。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は耐摩耗性Cu基合金に関する。本発明の耐摩耗性Cu基合金は、Al系等の母材表面の耐摩耗性等を向上させるべく、レーザー、プラズマ、アセチレンガス、Tig等の高密度エネルギーにより該母材表面にそのまま肉盛する際などに好適に利用することができる。

## 【0002】

【従来の技術】従来、母材の表面加工処理として、耐摩耗性、耐熱性、耐食性等を向上させる目的で、これらの特性に優れた材料をアルミニウム系等の母材表面に肉盛する技術が利用されている。例えば、特開平4-297536号公報には、耐熱性、耐摩耗性、耐食性に優れた銅系肉盛合金材料をアルミニウム系母材の表面にレーザービーム照射等の高密度エネルギーにより肉盛する技術が開示されている。この肉盛技術に用いられる銅系肉盛合金材料としての耐摩耗性Cu基合金は、Ni:1

0.0~30.0wt%、Fe:2.0~15.0wt%、Cr:1.0~10.0%、Si:0.5~5.0

2

wt%、Co:2.0~15.0wt%、並びにMo、W、Nb及びVよりなる群から選ばれる1種以上:2.0~15.0wt%を含み、残部が銅及び不可避不純物よりなるものである。

【0003】この耐摩耗性Cu基合金は、Mo、W、Nb及びVの一種以上を主体とする珪化物(Mo(W, Nb, V)シリサイド)硬質粒子を含む硬質相がCu-Niの $\alpha$ 相マトリックス中に分散した組織を有する。この珪化物硬質粒子は、Hv1200~1300程度の硬さを有しており、上記Cu-Niの $\alpha$ 相マトリックスを強化し、耐摩耗性の向上に貢献する。また、上記珪化物硬質粒子は、500℃程度以上の温度で、しかも酸素分圧の低い状態でも分解して酸化物(Mo、W、Nb及びVの酸化物)を形成し易い。この酸化物は融点が低く、摺動時に溶融してCu基合金表面を覆うため、Cu-Niの $\alpha$ 相マトリックスが相手材と接触することを回避することができ、これにより高い自己潤滑性が得られる。したがって、高温における耐摩耗性、耐凝着性を向上させることができる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、前記従来の耐摩耗性Cu基合金を肉盛材料として用いてレーザー等の高密度エネルギーにより肉盛すると、肉盛層(ビード)に微細な割れが発生し易いという問題点があった。この肉盛層の割れは、肉盛時に肉盛材料が凝固する際、肉盛材料が有している破断強度が残留引張り応力(凝固収縮応力)よりも低いために発生する。このような肉盛時(凝固時)の割れの発生は、凝固収縮応力を緩和することによりある程度抑えることができるが、上記従来の耐摩耗性Cu基合金ではそのような対策が講じられていなかった。

【0005】本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、靱性が高く、したがって肉盛時の凝固割れを効果的に防止することのできる耐摩耗性Cu基合金を提供することを解決すべき技術課題とするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する請求項1記載の耐摩耗性Cu基合金は、Ni:10.0~30.0wt%、Fe:2.0~15.0wt%、Co:2.0~15.0wt%、Si:0.5~5.0wt%、Cr:1.0~10.0%、並びにMo、Ti、Zr、Nb及びVよりなる群から選ばれる1種又は2種以上:2.0~15.0wt%を含み、Cの添加量をXwt%、Oの添加量をYwt%としたとき、下記(1)~(3)式のいずれも満たす範囲の添加量のC及び/又はOを含み、残部Cuよりなることを特徴とするものである。

## 【0007】

$$0 \leq X \leq 0.5 \quad \dots (1)$$

$$0 \leq Y \leq 0.05 \quad \dots (2)$$

$$Y \geq -0.8X + 0.04 \quad \dots (3)$$

また、上記課題を解決する請求項2記載の耐摩耗性Cu基合金は、Ni: 10.0~30.0wt%、Fe: 2.0~15.0wt%、Co: 2.0~15.0wt%、Si: 0.5~5.0wt%、Cr: 1.0~10.0%、並びにMo、Ti、Zr、Nb及びVよりなる群から選ばれる1種又は2種以上: 2.0~15.0wt%を含み、Cの添加量をXwt%、Oの添加量をYwt%としたとき、下記(1)、(2)及び(4)式のいずれも満たす範囲の添加量のC及び/又はOを含み、残部Cuよりなり、不可避不純物としてのPbの添加量を0.02wt%以下にしたことを特徴とするものである。

【0008】

$$0 \leq X \leq 0.5 \quad \dots (1)$$

$$0 \leq Y \leq 0.05 \quad \dots (2)$$

$$Y \geq -0.6X + 0.03 \quad \dots (4)$$

【0009】

【作用】請求項1記載の耐摩耗性Cu基合金は、C及び/又はOが特定の添加量で添加されており、これらの元素のそれぞれの作用により肉盛時の割れを効果的に抑制することができる。Co、Mo、Ti、Zr、Nb、VがSiとともに添加されたCu-Ni系合金においては、Cu-Niの $\alpha$ 相マトリックス中に珪化物(Mo、Co、Ti、Zr、Nb、V等の珪化物)を含む硬質相が分散した組織となる。この珪化物とCu-Niの $\alpha$ 相とは、液相状態において混じり合わない、いわゆる2液相分離型である。そして、珪化物の比重はCu-Niの $\alpha$ 相の比重と比較して大きい。例えば、MoSi<sub>2</sub>の比重が9.2、WSi<sub>2</sub>の比重が19.3であるのに対して、Cu-Niの $\alpha$ 相の比重は8.9である。このため、液状状態においては、比重差により珪化物が下部に凝集する。

【0010】しかし、Cが添加されていると、例えばMo<sub>2</sub>C等の炭化物(比重: 8.2~8.9)が硬質相の核として生成し、この比重の小さい炭化物の周囲にCo、Mo、Ti、Zr、Nb、V等の珪化物が生成、付着したような高熔点複合化合物が生成される。このように、珪化物は比重の小さい炭化物(Mo、Nb、V、Ti、Zr炭化物)の周囲に生成、付着することにより、均一に分散され、液相状態における珪化物の凝集が抑制される。そして、上記高熔点複合化合物よりなる硬質相がCu-Niの $\alpha$ 相マトリックス中に均一に微細分散した組織となり、これにより靱性が向上し、したがって肉盛時の割れを効果的に防止することができる。

【0011】ここで、請求項1記載の耐摩耗性Cu基合金において、Cの添加量が0.05wt%未満( $X < 0.05$ )では、上記炭化物を核とする複合化合物の生成による割れ抑制効果が不十分となる。したがって、Cの添加量は0.05wt%以上( $0.05 \leq X$ )とする

ことが好ましい。なお、Cの添加量が0.05wt%以上( $0.05 \leq X$ )であれば、Oが添加されていなくても、すなわち $Y = 0$ であっても十分な割れ抑制効果を発揮する。一方、Cの添加量が0.5wt%を越えると( $0.5 < X$ )、上記偏析抑止作用は失われないが、合金中に遊離炭素が析出し、靱性が低下する。したがって、Cの添加量の上限は0.5wt%とする( $X \leq 0.5$ )。

【0012】一方、Oを添加することにより、肉盛層表面にSiO<sub>2</sub>の保護膜が形成される。このSiO<sub>2</sub>の保護膜により、凝固時に徐冷効果が発揮されるので、凝固収縮応力を緩和することができ、肉盛時の割れを効果的に防止することができる。ここで、請求項1記載の耐摩耗性Cu基合金において、Oの添加量が少な過ぎると、上記SiO<sub>2</sub>保護膜による割れ抑制効果が不十分となる。なお、Oの添加量が0.04wt%以上( $0.04 \leq Y$ )であれば、Cが添加されていなくても、すなわち $X = 0$ であっても十分な割れ抑制効果を発揮する。したがって、Oの添加量は0.04wt%以上( $0.04 \leq Y$ )とすることが好ましい。一方、Oの添加量が多過ぎると、本発明合金を肉盛材としてアルミニウム系母材に肉盛する場合、熔融層加熱温度が急激に上昇し、アルミニウム系母材の過大溶融と過大希釈を招き、アルミニウム系母材からの水素ガスによって肉盛層内部にピンホール(ガス欠陥)が多量に発生したり、O自身も肉盛層内部に残存してガス欠陥となったりする。したがって、Oの添加量の上限は0.05wt%とする( $Y \leq 0.05$ )。

【0013】なお、請求項1記載の耐摩耗性Cu基合金において、Cの添加量が0.05wt%未満( $0 < X < 0.05$ )の場合、前記(3)式、すなわち $Y \geq -0.8X + 0.04$ を満たす範囲でOの添加量(Yの値)を設定すれば、十分な割れ抑制効果を発揮する。これは、C又はOの添加によるそれぞれの割れ抑制効果は小さいものの、C及びOの双方の割れ抑制効果が発揮されるためである。

【0014】また、請求項2記載の耐摩耗性Cu基合金は、C及び/又はOが特定の添加量で添加されるとともに、不可避不純物としてのPbの添加量が0.02wt%以下とされているため、請求項1記載の作用、効果の他に、Pb量を0.02wt%以下とすることによる以下の作用、効果も奏する。すなわち肉盛層の割れは、その材料強度の不足か、凝固収縮応力の過大によるものである。また、凝固収縮応力は液相~固相までの温度差によって変化する。ここで、Pbは低熔点金属であり、また本発明の合金に含まれる他の元素とほとんど溶解度をもたない。因みに、本発明の合金の初晶第1相の融点は約1400℃であるのに対し、Pbの融点は327℃である。このため、肉盛凝固時において、Pbは最終凝固まで液相として残り、その間の温度差は約1000℃も

ある。このように、Pbは凝固が完了するまでの時間が長くなり、このため収縮応力も多く発生し、この最終凝固するPbを起点として割れが発生する。請求項2記載の耐摩耗性Cu基合金では、このように割れに対して悪影響を及ぼすPbの添加量を0.02wt%以下とすることにより、肉盛時の割れを効果的に防止する。

【0015】したがって、不可避不純物としてのPbの添加量を0.02wt%以下とした請求項2記載の耐摩耗性Cu基合金では、C及びOの添加量の範囲を請求項1記載のCu基合金と比べて少量側に拡大しても、十分な割れ抑制効果を発揮する。すなわち、請求項2記載に耐摩耗性Cu基合金において、Cの添加量が0.05wt%未満 ( $0 < X < 0.05$ ) の場合、前記(4)式、すなわち  $Y \geq -0.6X + 0.03$  を満たす範囲でOの添加量(Yの値)を設定すれば、十分な割れ抑制効果を発揮する。なお、請求項1記載のCu基合金と同様に、Cの添加量が0.05wt%以上 ( $0.05 \leq X$ ) であれば、Oが添加されていなくても、すなわち  $Y = 0$  であっても十分な割れ抑制効果を発揮するため、Cの添加量は0.05wt%以上 ( $0.05 \leq X$ ) とすることが好ましい。また、Oの添加量が0.03wt%以上 ( $0.03 \leq Y$ ) であれば、Cが添加されていなくても、すなわち  $X = 0$  であっても十分な割れ抑制効果を発揮するため、Oの添加量は0.03wt%以上 ( $0.03 \leq Y$ ) とすることが好ましい。一方、C又はOの添加量の上限は、請求項1記載のCu基合金と同様の理由により、Cは0.5wt% ( $C \leq 0.5$ )、Oは0.05wt%以下 ( $O \leq 0.05$ ) とする。

【0016】さらに、請求項1及び請求項2記載のCu基合金では、上記したように熔融状態において、珪化物の凝集が抑えられており、微細な複合化合物が均一分散しているため、熔融状態から粉末あるいは棒状に製造する際に、以下に示す作用がある。すなわち、熔融状態から例えばガスアトマイズ法により粉末を製造する際に、珪化物が凝集していると、凝集した珪化物がタンディッシュノズルに詰まって、溶解歩留りが低下したり、粉末成分のバラツキが大きくなるといった不都合がある。これに対して、請求項1及び請求項2記載のCu基合金では、このような不都合がない。また、熔融状態から棒状物を製造する場合の成分バラツキの変動も小さい。

【0017】次に、他の組成成分の限定理由を以下に示す。

(Ni) Niは、一部はCuに溶解してCu-Ni相を形成し、また他の一部はNi珪化物を形成してマトリックス部を強化する。また、Niは、耐摩耗性を向上させる成分であるCo、Mo、Ti、Zr、Nb、V、Cr及びFeを含有せしめるために必要な成分である。Niの添加量が10.0wt%未満では、従来のCu-Ni系合金の特性、特に耐食性、耐摩耗性が出現せず、さらに上記Co、Mo、Ti、Zr、Nb、V、Cr及びF

eを添加できる量が少なくなる。一方、Niの増加により、合金の溶解性は良くなるが、合金中のCu固溶体相が減少し、Cu基合金本来の性質(高熱伝導性、相手材とのなじみ性)が損なわれるため、上限を30.0wt%未満とした。したがって、Niの添加量の範囲は10.0~30.0wt%とした。

【0018】(Fe) Feは、合金の溶解性において、Ni、Coと同様の働きをし、それらの一部と置き換えることができる。このため、Ni、Coの一部をFeに置き換えることにより、Mo、Ti、Zr、Nb、Vの溶解原料に、フェロモリブデンを使用することができ、コスト低下による経済的效果をもたらす。Feの添加量の範囲は、使用するフェロモリブデン中のFe含有量と合金のMo、Ti、Zr、Nb、V所定量から、2.0~15.0wt%とした。

【0019】(Co) Coは、Cu中にはほとんど溶解せず、Niの一部と合金化し、Si、Ti、Zr、Nb、V、Cr及びCとともに高融点複合化合物を形成し、合金の耐摩耗性を向上させる。Coの添加量が2.0wt%未満では、形成される高融点複合化合物の量が不十分であり、耐摩耗性が低下する。一方、Coの添加量が15.0wt%を越えると、高融点複合化合物が過剰に形成され、合金の靱性が低下するとともに、液相線温度が上昇して粉末製造が困難となる。したがって、Coの添加量の範囲は2.0~15.0wt%とした。

【0020】(Si) Siは、Niと珪化物を形成してマトリックス部を強化する。また、Siは、耐摩耗性を向上させる成分であるCo、Mo、Ti、Zr、Nb、V、Cr及びCとともに高融点複合化合物を形成し、合金の耐摩耗性を向上させる。Siの添加量が0.5wt%未満では、形成される高融点複合化合物の量が不十分であり、耐摩耗性が低下する。一方、Siの添加量が5.0wt%を越えると、Ni珪化物及び高融点複合化合物が過剰に形成され、合金の靱性が低下する。したがって、Siの添加量の範囲は0.5~5.0wt%とした。

【0021】(Cr) Crは、Cu中にはほとんど溶解せず、Niの一部及びCoと合金化して、耐酸化性を向上させる。また、Crは、Si、Co、Mo、Ti、Zr、Nb、V及びCとともに高融点複合化合物を形成し、合金の耐摩耗性を向上させる。さらに、Crは、レーザ粉末肉盛を行う場合に、Oと結合して安定した酸化皮膜を形成し、レーザ肉盛溶接性を向上させる働きもする。Crの添加量が1.0wt%未満では、形成される高融点複合化合物の量が不十分であり、耐摩耗性が低下する。一方、Coの添加量が10.0wt%を越えると、高融点複合化合物が過剰に形成され、合金の靱性が低下するとともに、液相線温度が上昇して粉末製造が困難となる。したがって、Coの添加量の範囲は2.0~15.0wt%とした。

【0022】(Mo、Ti、Zr、Nb、V) Mo、Ti、Zr、Nb、Vは、Cuに対して溶解度がないのでCu中には溶解せず、Co及び一部のNiの一部と合金化して、耐熱性を向上させる。また、Mo、Ti、Zr、Nb、Vは、Si、Co、Cr及びCとともに高融点複合化合物を形成し、合金の耐摩耗性を向上させる。Mo、Ti、Zr、Nb及びVよりなる群から選ばれる1種又は2種以上の添加量が2.0wt%未満では、形成される高融点複合化合物の量が不十分であり、耐摩耗性が低下する。一方、Mo、Ti、Zr、Nb及びVよりなる群から選ばれる1種又は2種以上の添加量が15.0wt%を越えると、高融点複合化合物が過剰に形成され、合金の靱性が低下するとともに、液相線温度が上昇して粉末製造が困難となる。したがって、Mo、Ti、Zr、Nb及びVよりなる群から選ばれる1種又は2種以上の添加量の範囲は2.0~15.0wt%とした。

#### 【0023】

##### 【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

(実施例1) 表1に示した組成の耐摩耗性Cu基合金粉末(80~350メッシュ)をガスアトマイズ法により製造した。この方法は、各合金粉末を炉内で1700℃程度に加熱して約100kgの金属溶湯とし、これを底

面にノズルが設けられた容器(タンディッシュ)に入れ、ノズルから注出する金属溶湯にN<sub>2</sub>ガスを噴霧することにより金属溶湯を粉化し、そのままN<sub>2</sub>ガス雰囲気中で冷却して粉末とするものである。

【0024】なお、Oの添加量は、アトマイズ・チャンバー内の酸素量を調整することにより制御することができる。また、本実施例1では、不可避不純物としてのPbや、Al、P、S、Sn、Zn、Bi、Sb、Mg等の添加量については特に制御していない。このため不可避不純物としてのPbは0.03wt%程度含有されており、Al、P、S、Sn、Zn、Bi、Sb、Mg等は合計で0.5wt%程度含有されているものと考えられる。

【0025】(粉末製造作業性の評価) 表1に示す本発明合金及び比較例合金について、粉末製造作業性を評価した。これは、約100kgの金属溶湯から上記アトマイズ法により粉末を製造する際、ノズル閉塞が起こるか否かを調べること、及び製造された粉末の偏析の有無について1500℃から約15℃/minの冷却速度で凝固させたインゴットの総断面の観察をして調べることにより行った。その結果を表1に示す。

#### 【0026】

##### 【表1】

合金組成 (%)																				
	No	Ni	Si	Co	Mo	Cr	Fe	[O]	Al	Y	Mich	Ti	Zr	Hf	C	Cu	粉末製造作業性		合金の靱性	
																	偏析	ノズル閉塞		
本 発 明 合 金	1	14.5	2.2	6.5	5.0	1.2	3.0	0.02							0.06	残部	なし	なし	1.0	
	2	16.0	3.0	7.5	6.5	1.5	5.0	0.05							0.15	残部	なし	なし	2.1	
	3	18.0	3.5	9.0	7.5	1.8	6.5	0.05							0.45	残部	なし	なし	1.0	
	4	15.5	2.7	7.0	5.5	1.5	5.5	0.08	0.04	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.13	残部	なし	なし	2.5	
	5	15.8	2.9	7.6	6.5	1.6	5.9	0.04	0.05						0.10	残部	なし	なし	2.0	
	6	16.0	3.0	8.0	6.8	1.8	5.5	0.05		0.05			0.03			0.08	残部	なし	なし	1.9
	7	16.2	2.9	7.8	6.5	1.5	5.2	0.03	0.02							0.006	残部	あり	5回以上	0.6
	8	16.1	2.8	7.7	6.7	1.3	5.0	0.04	0.02			0.03				0.6	残部	なし	なし	0.15
比 較 例																				

【0027】表1から明らかなように、本発明合金No. 1～6は、粉末の偏析及びノズル閉塞がみられなかった。これに対し、Cの添加量が少な過ぎる比較例合金No. 7は、粉末の偏析及びノズル閉塞がみられた。これは、比較例合金No. 7では、C添加による偏析抑止作用が十分に発揮されず、Mo等の珪化物が凝集したためである。

【0028】（靱性評価）表1に示す本発明合金及び比

較例合金について、靱性を評価した。これは、アトマイズ作業に先立ち、各合金の溶湯を採取し、シェルモールドに casting し、 $10 \times 10 \times 55 \text{ mm}$ に仕上げたものをシャルピー衝撃試験することにより衝撃値（単位： $\text{kgf} \cdot \text{m} / \text{cm}^2$ ）を測定することにより行った。その結果を表1に併せて示す。表1から明らかなように本発明合金No. 1～6は、衝撃値がいずれも $1.0 \text{ kgf} \cdot \text{m} / \text{cm}^2$ 以上あり、比較例合金No. 7、8と比べて靱性

が向上した。これは、C添加による偏析抑止作用、すなわち炭化物を核とする複合化合物の生成により珪化物の凝集が抑制され、硬質相としての上記複合化合物が均一に微細分散しているためと考えられる。一方、Cの添加量が少な過ぎる比較例合金No. 7は、C添加による偏析抑止作用が十分に発揮されず、Mo等の珪化物が凝集したためと考えられる。また、Cの添加量が多過ぎる比較例合金No. 8は、合金中に遊離炭素が析出したために靱性が低下したものと考えられる。

【0029】なお、上記実施例1において、Moの代わりにTi、Zr、Nb又はVを添加した場合や、Mo、Ti、Zr、Nb及びVよりなる群から選ばれる2種以上を添加した場合も、上記と同様の結果が得られた。

(実施例2) Ni、Si、Co、Mo、Cr、Fe及びOの添加量を、それぞれNi:16.0wt%、Si:2.80wt%、Co:7.40wt%、Fe:4.90wt%、O:0.0030wt%一定とし、Cの添加量を種々変更して、上記実施例1と同様の方法により、80~350メッシュの合金粉末を得た。なお、本実施例2では、不可避不純物としてのPbや、Al、P、S、Sn、Zn、Bi、Sb、Mg等の添加量については特に制御していない。このため、不可避不純物としてのPbは0.03wt%程度含有されており、Al、P、S、Sn、Zn、Bi、Sb、Mg等は合計で0.5wt%程度含有されているものと考えられる。

【0030】一方、図1及び図2に示すように、アルミニウム合金(JIS AC2B相当、Cu:2~4wt%、Si:5~7wt%、Mg:0.5wt%以下、Zn:1.0wt%以下、Fe:1.0wt%以下、Mn:0.5wt%以下、Ni:0.5wt%以下、Ti:0.2wt%以下、Al:残部)よりなり、外径:該50mm、高さ:40mmの円筒状テストピース1を準備した。なお、テストピース1の上面には、中心側が低い傾斜面1aが設けられている。

【0031】そして、上記各合金粉末を用いて、テストピース1の傾斜面1aに下記の条件でレーザ肉盛を行い、肉盛層2を形成した。

レーザ出力 : 4.5kW  
肉盛巾 : 3~10mm、  
肉盛速度 : 900mm/min  
シールドガス : Ar  
シールドガス流量 : 10リットル/min  
肉盛厚さ : 1.5~2.5mm

(肉盛割れ評価) 上記実施例2で得られた各肉盛層2について、割れの発生状況を調べた。その結果を図3に示す。なお、割れ発生率は、全テストピース数を100個として、下記式により求めたものである。

【0032】(割れ発生率) =  $\frac{\text{割れが発生したテストピース数}}{\text{全テストピース数}} \times 100 (\%)$

図3から明らかなように、Cの添加量を0.05wt%

以下とすることにより、割れ発生率を急激に低下させて0.05%以下とすることができた。これは、Cを添加していないか又はCの添加量が少な過ぎる場合、硬質珪化物の凝集が起こるのに対して、Cが添加されていると、Mo<sub>2</sub>C等の炭化物の周囲に珪化物が生成、付着したような高融点複合化合物が生成され、この複合化合物がCu-Niのα相マトリックス中に均一に微細分散した組織となり、これにより靱性が向上したためと考えられる。また、レーザ肉盛の場合、珪化物が凝集していると、この珪化物硬質相において光の吸収率が局部的に20倍程度増加し、アルミニウム系母材の過大溶解を引き起こす。これにより、Cu-Niのα相マトリックス中にアルミニウム系母材が希釈され、Cu-AlやNi-Al等の金属間化合物を生成する。これらCu-AlやNi-Al等の金属間化合物は、ビード破断歪みが0.1%以下であり、凝固収縮応力に耐えられず、これを起点に割れが発生したものと考えられる。

【0033】ここで、割れ発生率についてふれると、例えば16個のバルブシートを有するシリンダヘッドの各バルブシート部にCu基耐摩耗性合金を肉盛する場合、Cを添加していない場合、図3より肉盛層の割れ発生率は5.5%以上あり、シリンダヘッドでは88%の割れ発生率(不良率)となり、実用上使用不可能である。これに対し、Cが0.05wt%以上添加されていると、割れ発生率は0.05%以下となり、シリンダヘッドでは0.8%以下の割れ発生率(不良率)となり、実用上使用可能な合金材料となる。

【0034】(肉盛層破断歪み量の評価) 上記実施例2で得られた各肉盛層2について、破断歪み量(%)を調べた。すなわち、破断試験を行い、破断歪み量(%)を下記式より求めた。その結果を図4に示す。

$\frac{(A-B)}{A} \times 100 (\%)$

A: 試験前のテストピース長さ

B: 破断後(試験後)のテストピース長さ

図4から明らかなように、Cの添加量が増大するにつれて破断歪み量も増大し、割れが発生し難くなっていることがわかる。但し、Cの添加量が0.4wt%を越えると、破断歪み量も低減し、熱収縮により割れが発生し易くなる傾向にある。このようにCの添加量が0.4wt%を越えると、破断歪み量が低減するのは、Mo<sub>2</sub>Cの過剰析出のためと考えられる。したがって、Cの添加量の上限は0.4wt%とすることが好ましい。

【0035】(硬質層の構成形態変化の評価) 上記実施例2において、Cの添加量を0.05wt%、0.5wt%、0.7wt%とした3種類の肉盛層2について、走査型電子顕微鏡写真(SEM)により金属組織を観察した結果を図5~図22に示す。なお、図5~図10がCの添加量を0.05wt%としたものに係り、図11~図16がCの添加量を0.5wt%としたものに係り、図17~図22がCの添加量を0.7wt%とした



ものに係る。また、図 6～図 10、図 12～図 16、及び図 18～図 22 中、白く見える部分が各成分の濃度が高い部分であることを示す。

【0036】これらの図から明らかなように、炭化物 (MoC) の回りに珪化物が付着するように複合化合物として形成されていることがわかる。なお、図 17～図 22 に示す C の添加量を 0.7 wt % とした比較例に係る合金では、図 22 から明らかなように、遊離炭素 (白く棒状に見えるもの) が析出していることがわかる。

【0037】(硬質相の分散性評価) 上記実施例 2 において、C の添加量を 0.0006 wt %、0.01 wt %、0.03 wt %、0.05 wt %、0.1 wt %、0.2 wt %、0.5 wt %、0.7 wt % と変化させ、それぞれ 1500℃ の金属溶湯とした後、鑄造により得られたインゴット試験片の断面組織を観察した実体顕微鏡写真を図 23～図 30 に示す。なお、鑄造時は、徐冷 (冷却速度:  $10 \sim 10^2$  °C/sec) により凝固させた。

【0038】図 26～図 30 に示すように、C の添加量 (X) を 0.05 wt % 以上とすることにより、炭化物を核として珪化物が付着した複合化合物が生成され、これが Cu-Ni の  $\alpha$  マトリックス中に均一に微細分散することがわかる。これに対し、図 23～図 25 に示すように、C の添加量が 0.05 wt % 未満 ( $X < 0.05$ ) の場合、珪化物 (黒く見える部分) が下部に凝集していることがわかる。

【0039】(実施例 3) Ni、Si、Co、Mo、Cr 及び Fe の添加量を、それぞれ Ni: 16.0 wt %、Si: 2.80 wt %、Co: 7.40 wt %、Fe: 4.90 wt % 一定とし、C 及び O の添加量を種々変更して、上記実施例 1 と同様の方法により、80～350 メッシュの合金粉末を得た。なお、本実施例 3 では、不可避不純物としての Pb や、Al、P、S、Sn、Zn、Bi、Sb、Mg 等の添加量については特に制御していない。このため、不可避不純物としての Pb は 0.03 wt % 程度含有されており、Al、P、S、Sn、Zn、Bi、Sb、Mg 等は合計で 0.5 wt % 程度含有されているものと考えられる。

【0040】そして、上記実施例 2 と同様に、レーザ肉盛を行い、肉盛層 2 を形成した。

(肉盛割れ評価) 上記実施例 3 で得られた各肉盛層 2 について、割れやピンホールの発生状況を調べた。その結果を図 31 に示す。なお、図 31 中、○印は割れ発生率が 0.05 % 以下、△印は割れ発生率が 0.05～1.0 %、×印は割れ発生率が 1.0 % 以上であり、▲印はピンホールの発生が認められたことを示す。また割れ発生率は、全テストピース数を 100 個として、下記式により求めたものである。

【0041】(割れ発生率) =  $\{ \text{割れが発生したテストピース数} / (\text{全テストピース数}) \} \times 100 (\%)$

図 31 から明らかなように、C の添加量 (X) 及び O の添加量 (Y) を前記 (1)～(3) 式のいずれも満たす範囲とすることにより、割れ発生率を 0.05 % 以下とすることができるとともに、ピンホールの発生を防止することができた。なお、図 31 中、A 点 (0.05、0) と、B 点 (0.04) とを結ぶ直線が  $Y = -0.8X + 0.04$  である。

【0042】(実施例 4) 不可避不純物としての Pb や、Al、P、S、Sn、Zn、Bi、Sb、Mg 等の添加量を、溶解～アトマイズ工程にて混入しない様に制御することにより、以下のように制御すること以外は、上記実施例 2 と同様に、Ni、Si、Co、Mo、Cr、Fe 及び O の添加量を一定とし、かつ、C の添加量を種々変更して合金粉末を得た。

【0043】すなわち、Pb の添加量は 0.01 wt % とし、Al、P、S、Sn、Zn、Bi、Sb 及び Mg の添加量は合計で 0.5 wt % とした。そして、上記実施例 2 と同様に、レーザ肉盛を行い、肉盛層 2 を形成した。

(肉盛割れ評価) 上記実施例 4 で得られた各肉盛層 2 について、実施例 2 と同様に割れの発生率を調べた結果を図 32 に示す。

【0044】(実施例 5) 不可避不純物としての Pb の添加量を 0.01 wt % とし、かつ、Al、P、S、Sn、Zn、Bi、Sb 及び Mg の合計の添加量を 0.05 wt % とすること以外は、上記実施例 3 と同様に、Ni、Si、Co、Mo、Cr 及び Fe の添加量を一定とし、かつ、C 及び O の添加量を種々変更して合金粉末を得た。

【0045】そして、上記実施例 3 と同様に、レーザ肉盛を行い、肉盛層 2 を形成した。

(肉盛割れ評価) 上記実施例 5 で得られた各肉盛層 2 について、実施例 3 と同様に割れやピンホールの発生状況を調べた。その結果を図 33 に示す。図 33 から明らかなように、C の添加量 (X) 及び O の添加量 (Y) を前記 (1)、(2) 及び (4) 式のいずれも満たす範囲とすることにより、割れ発生率を 0.05 % 以下とすることができるとともに、ピンホールの発生を防止することができた。なお、図 33 中、P 点 (0.05、0) と、Q 点 (0.03) とを結ぶ直線が  $Y = -0.6X + 0.03$  である。

【0046】(実施例 6) Ni、Si、Co、Mo、Cr、Fe、C 及び O の添加量を、それぞれ Ni: 16 wt %、Si: 2.8 wt %、Co: 7.4 wt %、Fe: 4.9 wt %、C: 0.1 wt %、O: 0.003 wt % 一定とし、かつ、Pb の添加量を種々変更して合金粉末を得た。なお、本実施例 6 では、不可避不純物としての Al、P、S、Sn、Zn、Bi、Sb 及び Mg の添加量については特に制御していない。このため、不可避不純物としての Al、P、S、Sn、Zn、B

i、Sb及びMgは合計で0.5wt%程度含有されているものと考えられる。

【0047】そして、上記実施例2と同様に、レーザ肉盛を行い、肉盛層2を形成した。

(肉盛割れ評価) 上記実施例6で得られた各肉盛層2について、実施例2と同様に割れの発生率を調べた結果を図34に示す。図34から明らかなように、Pb量が少ないほど割れ発生率が低減して好ましいことがわかる。一方、Pbの添加量が0.02wt%を越えると、急激に割れ発生率が増大する。

【0048】なお、不可避不純物としてのAl、P、S、Sn、Zn、Bi、Sb及びMgは、いずれも低融点、低沸点の元素である。ただし、Al、P、S、Sn、Zn、Bi、Sb及びMgは、Pbと違って、本発明合金系の元素に固溶する(微量であればCu-Niのα相マトリックス中に固溶する)ため、最終凝固部に晶出することはない。しかし、レーザ肉盛のような高熱源を用いた肉盛法では、肉盛時における肉盛層の最高加熱温度は2800~3000℃程度に達する。このため、Al、P、S、Sn、Zn、Bi、Sb及びMgは、微量であってもガス成分となって肉盛層内部に残存し、ガス欠陥となる。したがって、不可避不純物としてのAl、P、S、Sn、Zn、Bi、Sb及びMgの添加量はできるだけ少ない方が好ましく、具体的にはAl、P、S、Sn、Zn、Bi、Sb及びMgの合計で0.05wt%以下とすることが好ましい。

【0049】また、本発明合金をレーザ肉盛する場合、Al、Y、ミッシュメタル、Ti、Zr及びHfよりなる群から選ばれる1種又は2種以上を0.01~0.1wt%の範囲で添加することが好ましい。これらの元素は、レーザ肉盛時に、Oと結合して安定な酸化被膜を形成する。この酸化被膜は、レーザビームを安定に吸収して、適正な溶融プールを形成するとともに、溶融プールを鎮静化する。この作用は、Al、Y、ミッシュメタル、Ti、Zr及びHfの元素を単独で添加した場合でも、2種以上複合添加した場合でも、その合計で論ずることができる。上記元素の合計の添加量が0.01wt%未満では、形成される酸化被膜が少なく、レーザビームの反射率が高くなるため、溶融プールの形成が不良となり、種々の肉盛欠陥が発生し易くなる傾向にある。一方、上記元素の合計の添加量が0.1wt%を越えると、酸化被膜が多くなり、レーザビーム吸収率の上昇による加熱のため母材希釈量が増加する傾向にある。また、粉末製造時の溶湯の流動性が低下する傾向にある。

【0050】なお、上述の実施例では、本発明合金をレーザ粉末肉盛に適用する場合について説明したが、プラズマ、アセチレンガス、Tig等の他の肉盛法においても同様に適用することが可能と考えられる。

【0051】

【発明の効果】以上詳述したように本発明に係る耐摩耗

性Cu基合金は、C及びOが特定範囲で添加されていることにより、肉盛時の割れを効果的に防止することができるので、例えばアルミニウム系シリンダヘッドのバルブシート部に肉盛する際に実用レベルで大量生産可能となる。また、粉末製造性を向上させるとともに、成分バラツキの変動を抑えることができ、粉末や棒状物の製造コストを低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例で用いたテストピースの斜視図である。

【図2】図1のA-A線断面図である。

【図3】C添加量(X)と割れ発生率との関係を示す図である。

【図4】C添加量(X)とビード破断歪み量との関係を示す図である。

【図5】C添加量を0.05wt%とした本発明合金に係り、肉盛層の金属組織を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図6】C添加量を0.05wt%とした本発明合金に係り、肉盛層の金属組織を示す走査型電子顕微鏡写真(Cu成分のみを示すもの)である。

【図7】C添加量を0.05wt%とした本発明合金に係り、肉盛層の金属組織を示す走査型電子顕微鏡写真(Ni成分のみを示すもの)である。

【図8】C添加量を0.05wt%とした本発明合金に係り、肉盛層の金属組織を示す走査型電子顕微鏡写真(Mo成分のみを示すもの)である。

【図9】C添加量を0.05wt%とした本発明合金に係り、肉盛層の金属組織を示す走査型電子顕微鏡写真(Si成分のみを示すもの)である。

【図10】C添加量を0.05wt%とした本発明合金に係り、肉盛層の金属組織を示す走査型電子顕微鏡写真(C成分のみを示すもの)である。

【図11】C添加量を0.5wt%とした本発明合金に係り、肉盛層の金属組織を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図12】C添加量を0.5wt%とした本発明合金に係り、肉盛層の金属組織を示す走査型電子顕微鏡写真(Cu成分のみを示すもの)である。

【図13】C添加量を0.5wt%とした本発明合金に係り、肉盛層の金属組織を示す走査型電子顕微鏡写真(Ni成分のみを示すもの)である。

【図14】C添加量を0.5wt%とした本発明合金に係り、肉盛層の金属組織を示す走査型電子顕微鏡写真(Mo成分のみを示すもの)である。

【図15】C添加量を0.5wt%とした本発明合金に係り、肉盛層の金属組織を示す走査型電子顕微鏡写真(Si成分のみを示すもの)である。

【図16】C添加量を0.5wt%とした本発明合金に係り、肉盛層の金属組織を示す走査型電子顕微鏡写真

(C成分のみを示すもの)である。

【図17】C添加量を0.7wt%とした比較例合金に係り、肉盛層の金属組織を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図18】C添加量を0.7wt%とした比較例合金に係り、肉盛層の金属組織を示す走査型電子顕微鏡写真(Cu成分のみを示すもの)である。

【図19】C添加量を0.7wt%とした比較例合金に係り、肉盛層の金属組織を示す走査型電子顕微鏡写真(Ni成分のみを示すもの)である。

【図20】C添加量を0.7wt%とした比較例合金に係り、肉盛層の金属組織を示す走査型電子顕微鏡写真(Mo成分のみを示すもの)である。

【図21】C添加量を0.7wt%とした比較例合金に係り、肉盛層の金属組織を示す走査型電子顕微鏡写真(Si成分のみを示すもの)である。

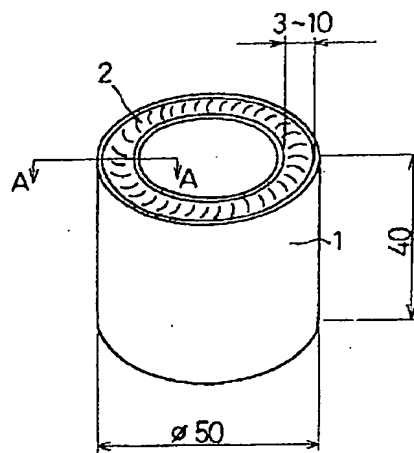
【図22】C添加量を0.7wt%とした比較例合金に係り、肉盛層の金属組織を示す走査型電子顕微鏡写真(C成分のみを示すもの)である。

【図23】C添加量を0.0006wt%とした比較例合金に係り、铸造インゴットの断面における金属組織を示す電子顕微鏡写真である。

【図24】C添加量を0.01wt%とした比較例合金に係り、铸造インゴットの断面における金属組織を示す電子顕微鏡写真である。

【図25】C添加量を0.03wt%とした比較例合金に係り、铸造インゴットの断面における金属組織を示す

【図1】



電子顕微鏡写真である。

【図26】C添加量を0.05wt%とした本発明合金に係り、铸造インゴットの断面における金属組織を示す電子顕微鏡写真である。

【図27】C添加量を0.1wt%とした本発明合金に係り、铸造インゴットの断面における金属組織を示す電子顕微鏡写真である。

【図28】C添加量を0.2wt%とした本発明合金に係り、铸造インゴットの断面における金属組織を示す電子顕微鏡写真である。

【図29】C添加量を0.5wt%とした本発明合金に係り、铸造インゴットの断面における金属組織を示す電子顕微鏡写真である。

【図30】C添加量を0.7wt%とした比較例合金に係り、铸造インゴットの断面における金属組織を示す電子顕微鏡写真である。

【図31】Cの添加量(X)及びOの添加量(Y)と割れ発生率との関係を示す図である。

【図32】Cの添加量(X)と割れ発生率との関係を示す図である。

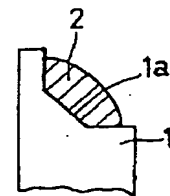
【図33】Cの添加量(X)及びOの添加量(Y)と割れ発生率との関係を示す図である。

【図34】Pbの添加量と割れ発生率との関係を示す図である。

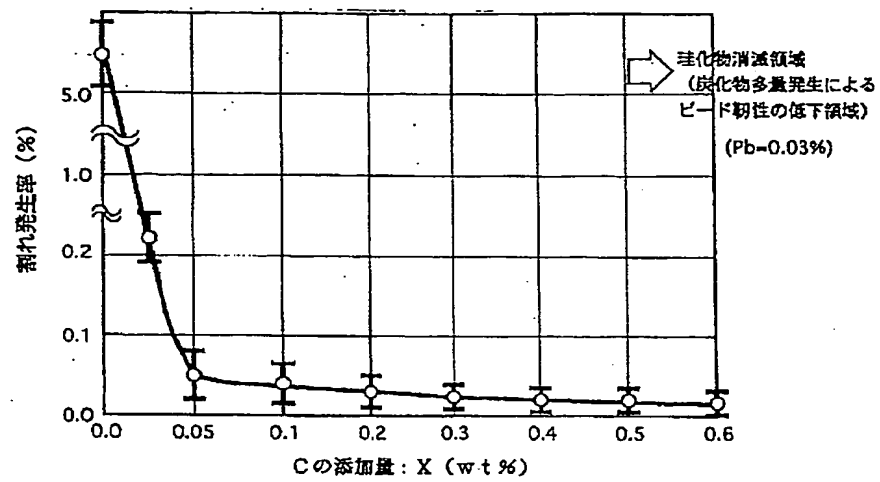
【符号の説明】

2は肉盛層である。

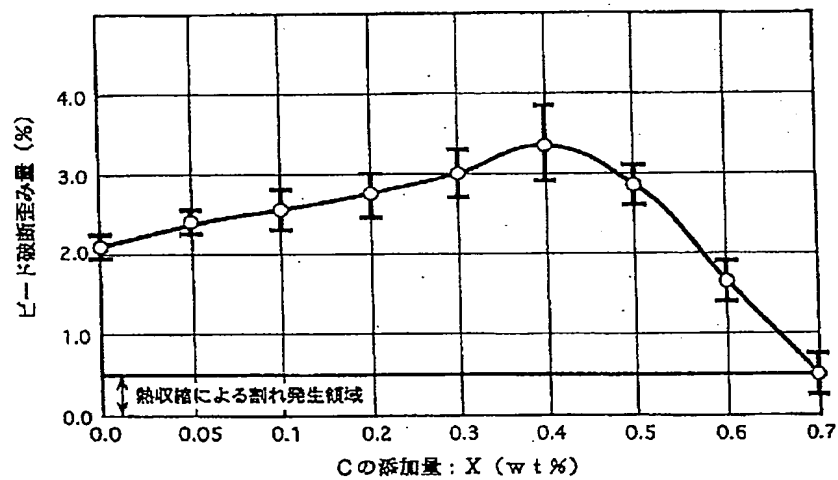
【図2】



【図 3】



【図 4】



【図5】

図面代用写真

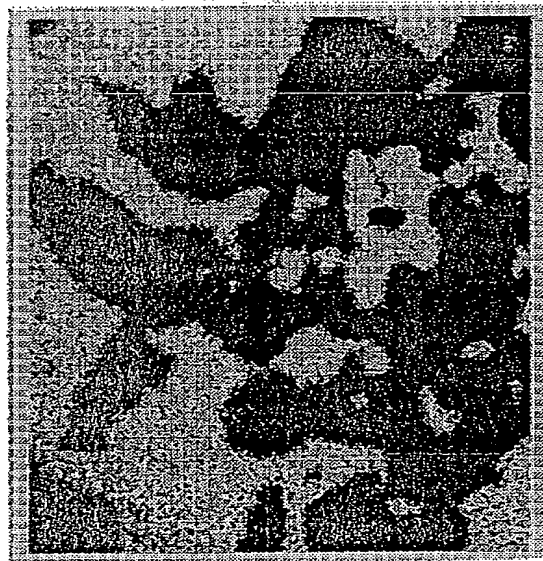


C(X) : 0.05wt%

写真

【図6】

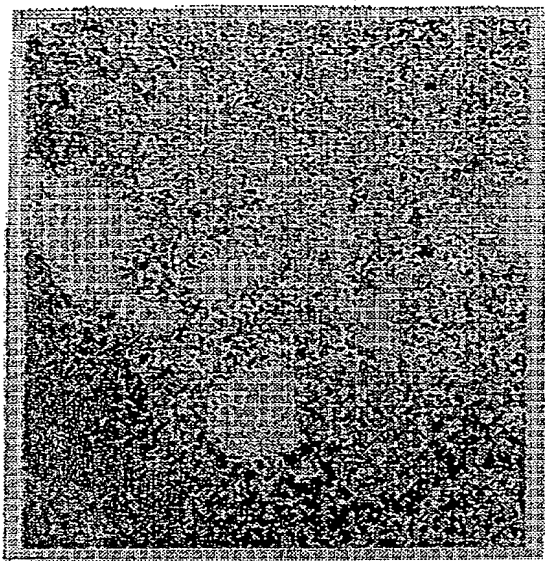
図面代用写真

C(X) : 0.05wt%  
Cu

写真

【図7】

図面代用写真

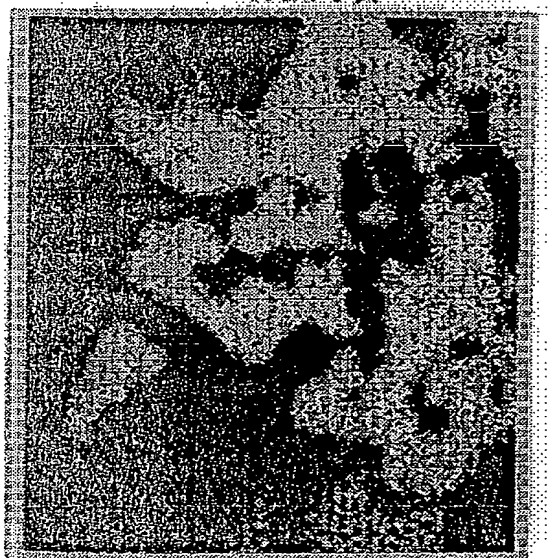


C(X) : 0.05wt%  
Ni

写真

【図8】

図面代用写真

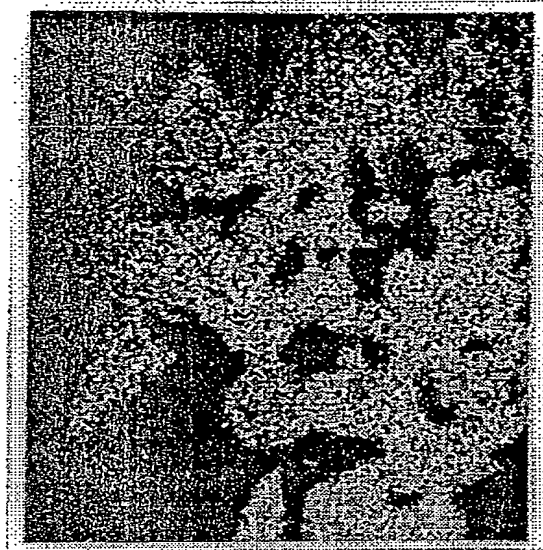


C(X) : 0.05wt%  
Mo

写真

【図 9】

図面代用写真

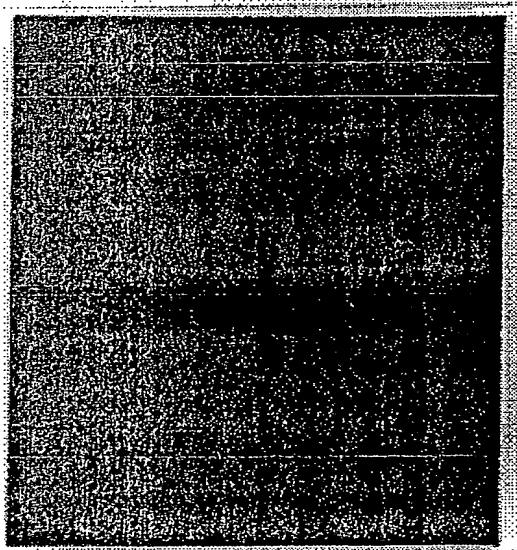


C(X) : 0.05wt%  
Si

写真

【図 10】

図面代用写真

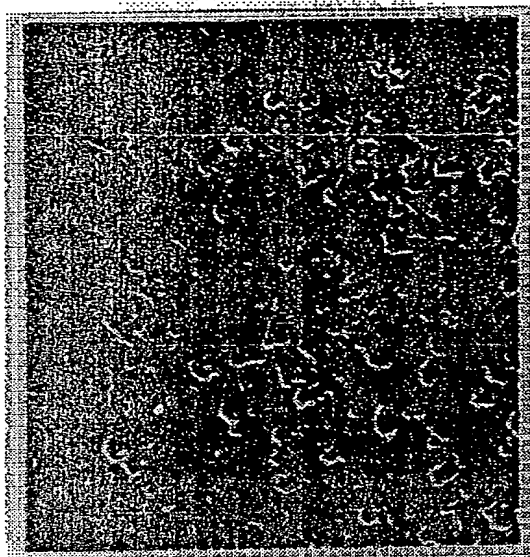


C(X) : 0.05wt%  
C

写真

【図11】

断面代用写真

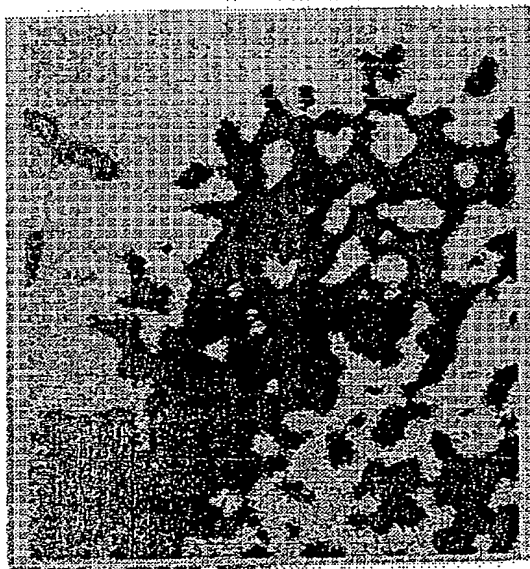


C(X) : 0.5wt%

写真

【図12】

断面代用写真

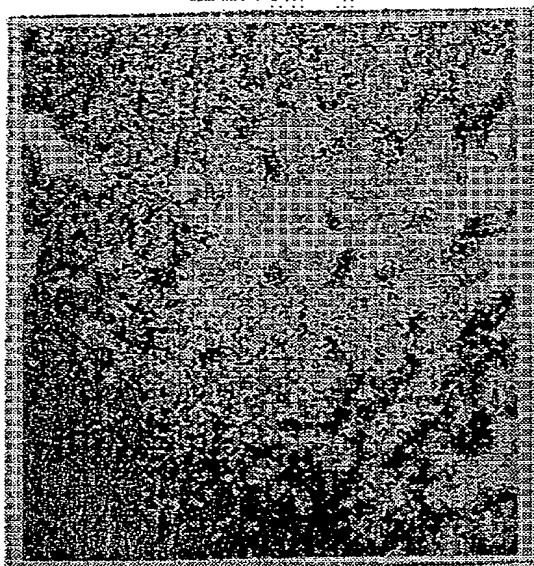
C(X) : 0.5wt%  
Cu

写真



【図13】

図面代用写真

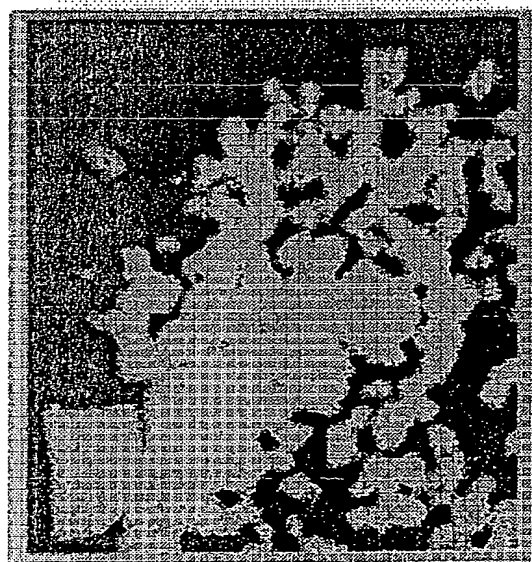


C(X) : 0.5wt%  
Ni

写真

【図14】

図面代用写真

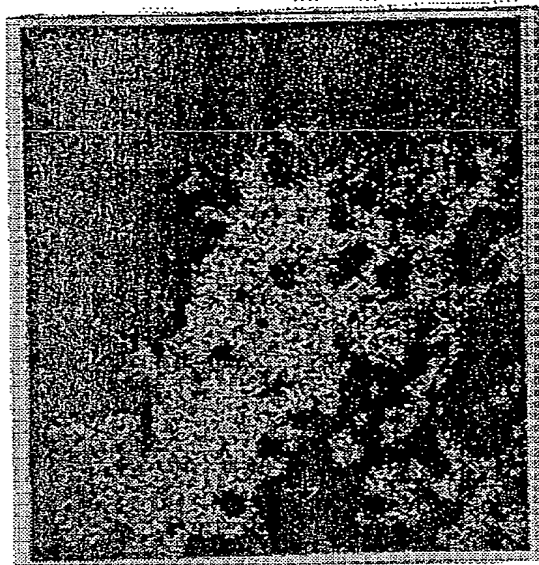


C(X) : 0.5wt%  
Mo

写真

【図15】

図面代用写真

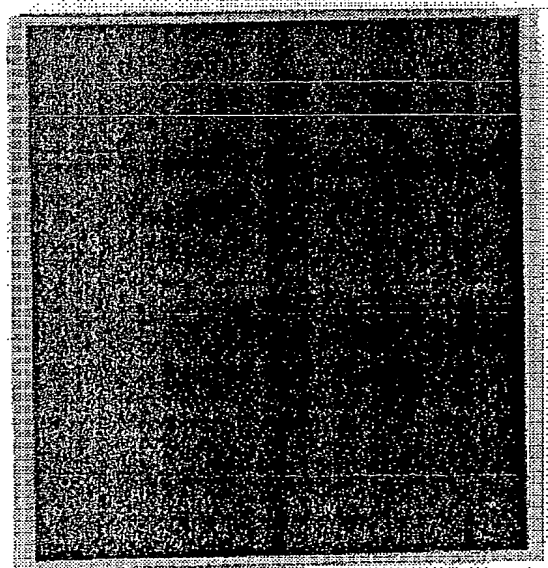


C(X) : 0.5wt%  
Si

写真

【図16】

図面代用写真



C(X) : 0.5wt%  
C

写真

【図17】

図面代用写真

 $C(X) : 0.7\text{wt}\%$ 

写真

【図18】

図面代用写真

 $C(X) : 0.7\text{wt}\%$   
Cu

写真

【図19】

図面代用写真

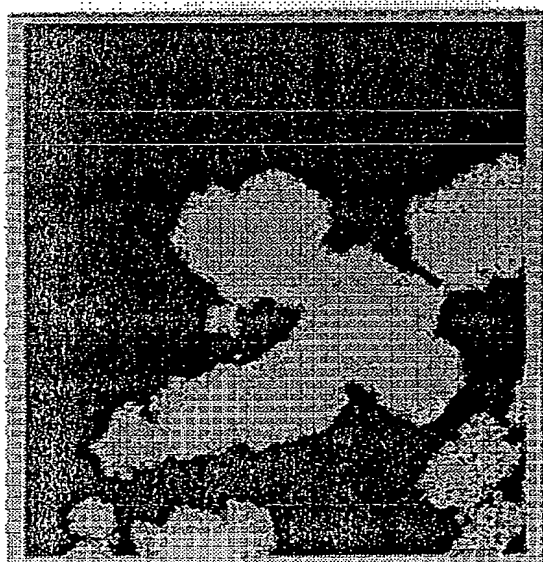


C(X) : 0.7wt%  
Ni

写真

【図20】

図面代用写真



C(X) : 0.7wt%  
Mo

写真

【図21】

図面代用写真

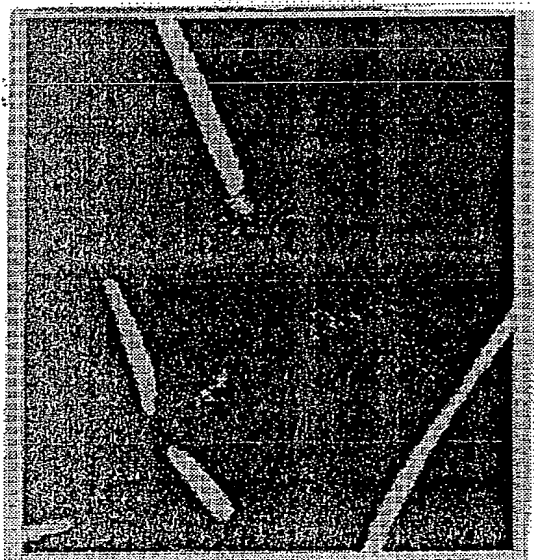


C(X) : 0.7wt%  
Si

写真

【図22】

図面代用写真



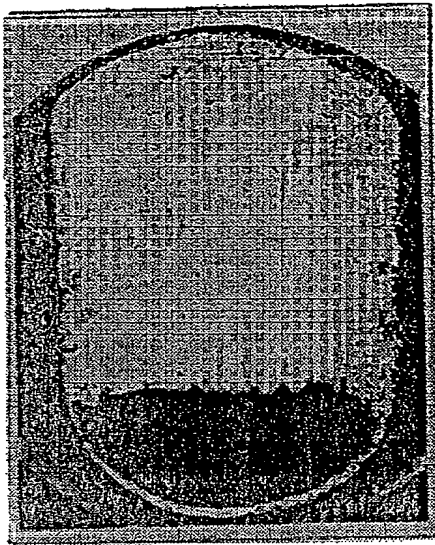
C(X) : 0.7wt%  
C

写真

【図 2 3】

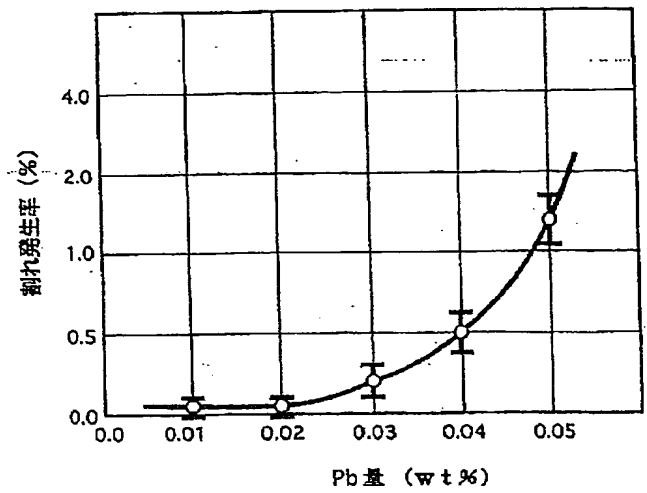
図面代用写真

0.0006% C



写真

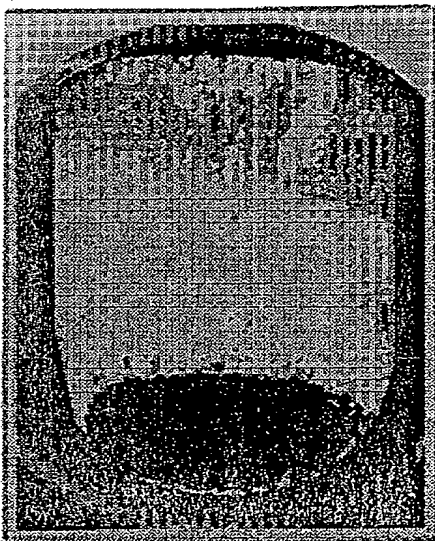
【図 3 4】



【図 2 4】

図面代用写真

0.01% C

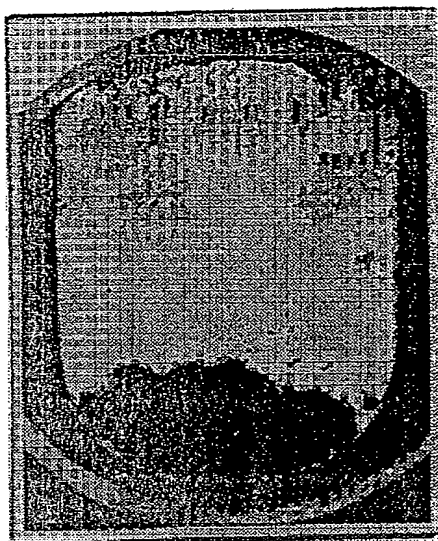


写真

【図25】

図面代用写真

0.03% C

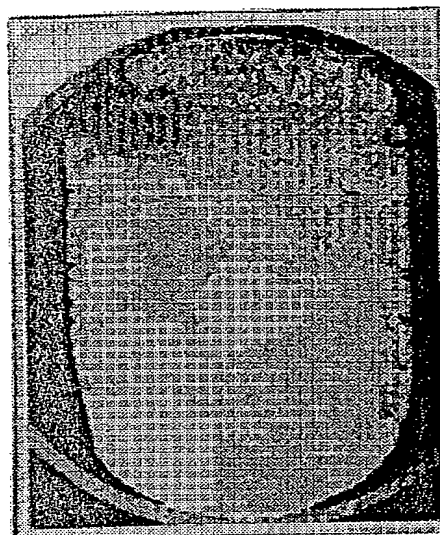


写真

【図27】

図面代用写真

0.1% C

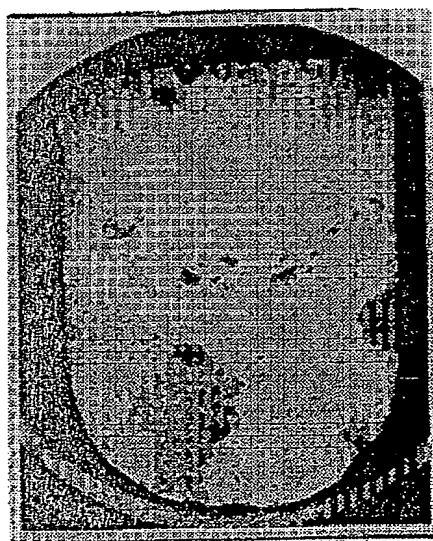


写真

【図26】

図面代用写真

0.05% C

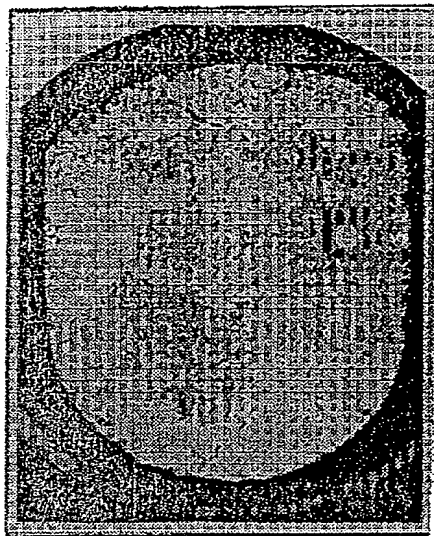


写真

【図28】

図面代用写真

0.2% C

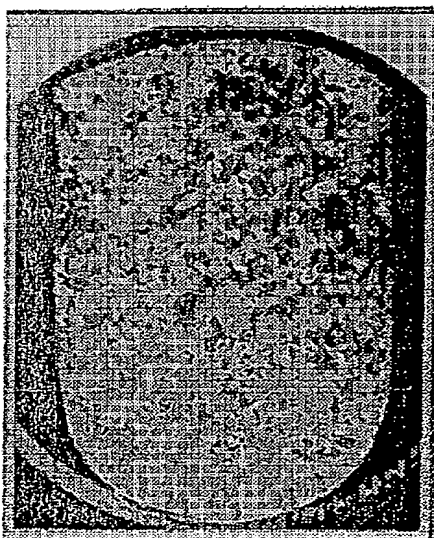


写真

【図29】

図面代用写真

0.50% C

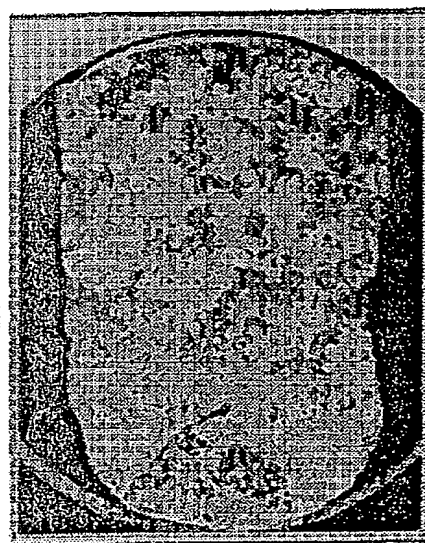


写真

【図30】

図面代用写真

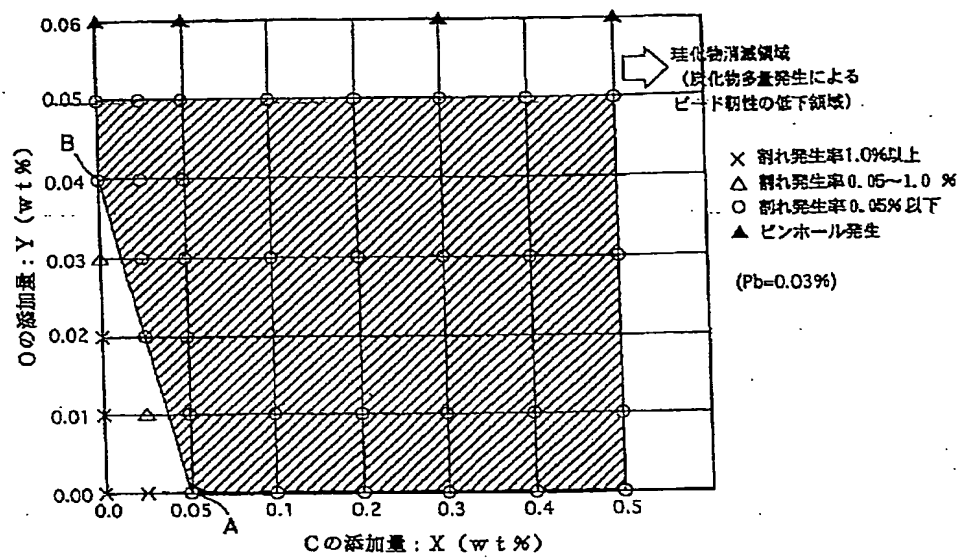
0.7% C



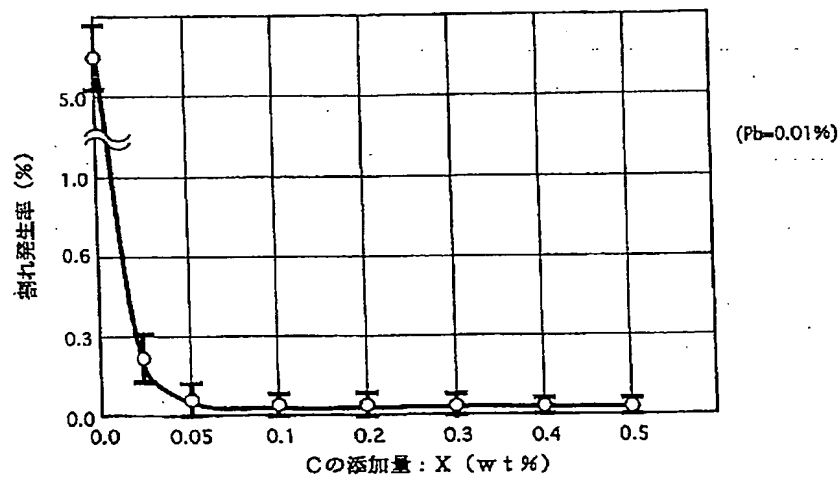
写真



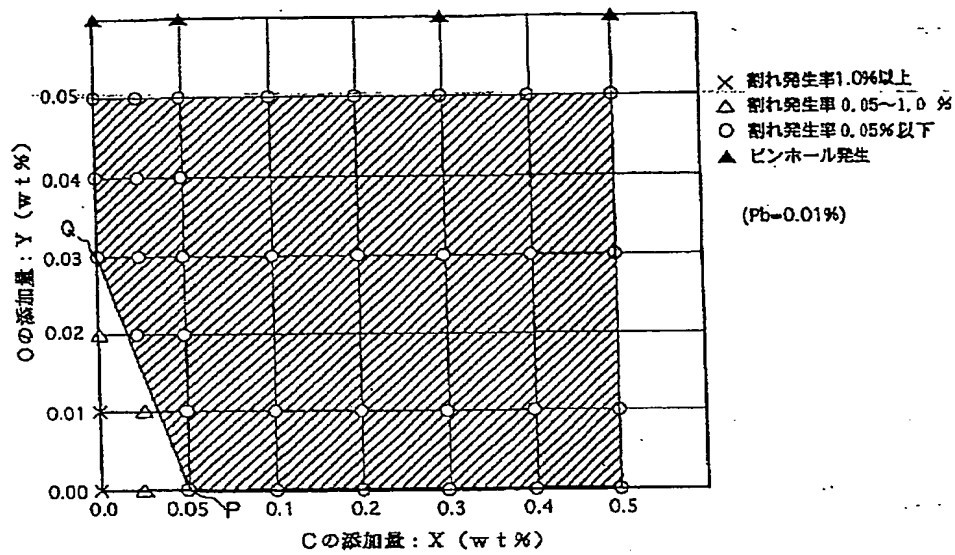
【図 3 1】



【図 3 2】



【図 3 3】



フロントページの続き

(72)発明者 高柳 登  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 野村 弘巳  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 佐藤 彰夫  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 金澤 功華  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 日高 謙介  
京都府京都市山科区西野山中臣町20番地 福田金属箔粉工業株式会社内

(72)発明者 永井 省三  
京都府京都市山科区西野山中臣町20番地 福田金属箔粉工業株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**